

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月31日
Date of Application:

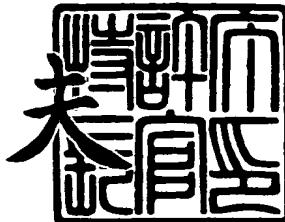
出願番号 特願2003-096436
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP 2003-096436]

出願人 株式会社東芝
Applicant(s):

2003年 7月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康





【書類名】 特許願

【整理番号】 13B032066

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/04

【発明の名称】 燃料電池システム

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝
研究開発センター内

【氏名】 佐藤 裕輔

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝
研究開発センター内

【氏名】 五十崎 義之

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区ひびきの1-21-201

【氏名】 藤元 薫

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区高須西1-12-4

【氏名】 朝見 賢二

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100083806

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 秀和

【電話番号】 03-3504-3075

【選任した代理人】

【識別番号】 100068342

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】 100100929

【弁理士】

【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100108707

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 友之

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池システム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料を水素リッチガスに改質する改質器と、前記改質器から供給される水素リッチガスと酸素供給手段から供給される酸素とによって発電を行う燃料電池本体とを備えてなる燃料電池システムにおいて、前記燃料がエーテルであり、このエーテルと水および水素とを前記改質器に供給することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項2】 燃料を水素リッチガスに改質する改質器と、前記改質器から供給される水素リッチガスと酸素供給手段から供給される酸素とによって発電を行う燃料電池本体とを備えてなる燃料電池システムにおいて、前記燃料がエーテルであり、このエーテルと水およびメタノールとを前記改質器に供給することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の燃料電池システムにおいて、前記エーテルがジメチルエーテルであることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池システムにおいて、前記改質器に用いられる改質触媒が、アルミナにR h、P d、P t、C uのうち少なくとも1種の金属を担持してなることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池システムにおいて、前記改質器に改質触媒とシフト触媒とを混合して用いることを特徴とする燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料を水素リッチガスに改質するための改質器と、この改質器から供給される水素リッチガスと酸素供給手段から供給される酸素とによって発電を行う燃料電池本体とを備えてなる燃料電池システムに関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池には、使用する電解質の種類により、固体高分子型、リン酸型、アルカリ型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型等の型式がある。このような各種の燃料電池システムにおいて、燃料電池本体に供給する水素は、例えば天然ガス、プロパンガス、メタノール等の種々の燃料と、改質反応に必要な水とを別々に改質器に供給し、改質器で改質触媒を用いて燃料を水素リッチガスに改質することによって供給されているのが一般的である（例えば、特許文献1，2参照）。

【0003】

【特許文献1】

特開2001-23673号公報

【0004】

【特許文献2】

特開2001-96160号公報

【0005】

【特許文献3】

特開2002-289245号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような従来の燃料電池システムでは、燃料を水素リッチガスに改質する改質効率があまり高くなく、そのため燃料電池本体が必要とする量の水素を供給するには容積の大きい改質器を用いなければならず、この改質器の容積の大きさが、燃料電池システム全体の小型化を図るうえで障害となっているという問題があった。

【0007】

本発明の課題は、上記従来のもののもつ問題点を排除して、燃料を水素リッチガスに改質する改質効率を向上させることで、改質器の容積を小型化し、それにより燃料電池システム全体の小型化を図ることのできる燃料電池システムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するものであり、燃料を水素リッチガスに改質する改質器と、前記改質器から供給される水素リッチガスと酸素供給手段から供給される酸素とによって発電を行う燃料電池本体とを備えてなる燃料電池システムにおいて、前記燃料がエーテルであり、このエーテルと水および水素とを前記改質器に供給する燃料電池システムである。

【0009】

また、本発明は、燃料を水素リッチガスに改質する改質器と、前記改質器から供給される水素リッチガスと酸素供給手段から供給される酸素とによって発電を行う燃料電池本体とを備えてなる燃料電池システムにおいて、前記燃料がエーテルであり、このエーテルと水およびメタノールとを前記改質器に供給する燃料電池システムである。

【0010】

また、本発明は、上記の燃料電池システムにおいて、前記エーテルがジメチルエーテルである。

【0011】

また、本発明は、上記の燃料電池システムにおいて、前記改質器に用いられる改質触媒が、アルミナにRh、Pd、Pt、Cuのうち少なくとも1種の金属を担持してなる。

【0012】

また、本発明は、上記の燃料電池システムにおいて、前記改質器に改質触媒とシフト触媒とを混合して用いる。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を、図面を参照して説明する。

図1は、本発明による燃料電池システムの一実施の形態を示す概略的構成図であり、この燃料電池システム1は、燃料電池の一例としてイオン導電性を有する固体高分子膜（イオン交換膜）3を、燃料極5と空気極（酸化剤極）7とによって挟み込んだ構成の燃料電池本体9を備えている。この種の燃料電池は、固体高分子型燃料電池（高分子電解質形燃料電池）として知られているので、燃料電池

本体9の詳細な説明は省略する。

【0014】

燃料電池本体9の燃料極5に対して水素を供給するために、燃料を水素リッチガスに改質するための改質器11が設けられている。用いる燃料はジメチルエーテル(DME)であり、密閉容器13内に収容してある。良く知られているように、ジメチルエーテルの常温での飽和蒸気圧は大気圧より高圧であって約6気圧の圧力を有する。そのため、密閉容器13内で液相および気相として存在するジメチルエーテルには、約6気圧の飽和蒸気圧が常に作用していることになる。

【0015】

密閉容器13内のジメチルエーテルを取り出すために、密閉容器13内の気相域に相当する上部付近には、開閉自在で開度調節を行うことによって気相のガスの流量を制御可能な開閉弁15が接続してある。したがって、開閉弁15を開くと、密閉容器13内に作用する飽和蒸気圧によってジメチルエーテルは気相のガスが密閉容器13から流出され、改質器11へ供給されることになる。

【0016】

既に理解されるように、密閉容器13内のジメチルエーテルを改質器11に対して供給するに際しては、燃料であるジメチルエーテルの飽和蒸気圧を利用するものであるから、燃料を送給するためのポンプを省略することができ、燃料電池システム全体の構成を簡素化できるとともに小型化を図ることができるものである。

【0017】

また、ジメチルエーテルとともに改質器11へ同時に供給される水および水素が密閉容器51, 61内にそれぞれ収容されている。密閉容器51には、水を収容した上部空間に密閉容器13内におけるジメチルエーテルの飽和蒸気圧を制御弁52を介して作用させるための管路53が接続され、管路53には密閉容器51内の圧力を必要な時に解放可能な制御弁54が設けられている。また、密閉容器51内の水を取り出すために、密閉容器51の下部付近には、開閉自在で開度調節を行うことによって水の流量を制御可能な開閉弁55が接続してあり、この開閉弁55には、改質器11に接続した気化器17が接続してある。したがって

、開閉弁55を開くと、密閉容器13から管路53を介して密閉容器51内に作用するジメチルエーテルの飽和蒸気圧によって水は密閉容器51から流出される。そして、この水は開閉弁55を通じて気化器17において気化し、気化した水蒸気が改質器11へ供給されることになる。そして、密閉容器51には、後述する水タンク39からポンプ57の作用により制御弁58を介して水が補充され、これによって燃料電池システムにおける水の循環システムが構成される。また、水素を収容した密閉容器61には、開閉自在で開度調節を行うことによって水素の流量を制御可能な開閉弁63が接続しており、開閉弁63を開くと、密閉容器61から水素が流出され、改質器11へ供給されることになる。

【0018】

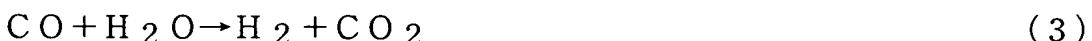
既に理解されるように、密閉容器51内の水を改質器11に対して供給するに際しては、密閉容器13から管路53を介して密閉容器51内に作用するジメチルエーテルの飽和蒸気圧を利用するものであるから、水を送給するためのポンプを省略することができ、燃料電池システム全体の構成を簡素化できるとともに小型化を図ることができるものである。

【0019】

改質器11内には、ジメチルエーテルと水素と水との混合ガスの改質反応を促すための、アルミナにR_hを担持した改質触媒と、改質反応で発生したCOをH₂Oとの反応によりH₂、CO₂にするシフト反応を促すための、アルミナにP_tを担持したシフト触媒とを、混合して内装してある。そのため、この改質器11において、ジメチルエーテルとメタノールと水との混合ガスは、



という改質反応と、



というシフト反応とが同時に進行し、水素を含む水素リッチガスに改質される。このとき改質器11は、後述する触媒燃焼器23から熱が供給されておよそ350℃に保たれる。

【0020】

このときの改質反応は混合ガスに水素が含まれているため、水素が反応式（1）に示されるジメチルエーテルの改質反応を促進する効果があるため、水素を含まない例えばジメチルエーテルと水との混合ガスの改質反応に比べて、改質反応の進行が速く、それだけ改質効率を向上させることが可能である。したがって、改質器11の容積を小型化することが可能で、燃料電池システム全体の小型化を図ることができるものである。

【0021】

また、このとき改質器11において改質反応とシフト反応とが同時に進行する。反応式（3）で示されるシフト反応により、反応式（2）で生成したCOが減少する。そのため、反応式（2）で示されるメタノールの分解反応が、この反応の生成物であるCOが減少するために進行しやすくなる。この結果、反応式（1）で示されるジメチルエーテルと水との反応も進行しやすくなる。燃料であるジメチルエーテルの転化率が向上し、それだけ改質効率を向上させることが可能である。したがって、この改質反応とシフト反応との同時進行によっても、改質器11の容積を小型化することが可能で、燃料電池システム全体の小型化を図ることができるものである。

【0022】

そして、改質器11で改質されたガス中には僅かではあるがCOが存在するので、水素を選択的に透過する半透膜手段19が設けられている。半透膜手段19は、石英系の水素透過半透膜よりなるものであって、改質ガス中の主として水素を選択的に透過する作用をなすものであり、燃料電池本体9の燃料極5へほぼ水素のみのガスを供給するものである。また、半透膜手段19には、上流側の圧力を一定に保つ背圧調節弁21が接続しており、この背圧調節弁21の上流側を、密閉容器13内に作用するジメチルエーテルの飽和蒸気圧より低圧であるが大気圧より高圧の例えば3気圧程度に調節してある。そして、背圧調節弁21の下流側はほぼ大気圧であって、触媒燃焼器23に接続してある。

【0023】

触媒燃焼器23内には通常の触媒燃焼器同様にPt系の触媒が内装されており、半透膜手段19を透過しなかったガスが酸素供給手段の一例としての空気ポン

プロセス25から送給される空気と混合して触媒燃焼器23に供給され、触媒燃焼される。この触媒燃焼器23での触媒燃焼によって発生した熱は、気化器17および改質器11に供給されて水の気化熱および混合ガスの改質反応熱に使用され、また、半透膜手段19の半透膜加熱にも使用される。

【0024】

既に理解されるように、半透膜手段19は背圧調節弁21によって大気圧よりも高圧の約3気圧が作用しているので、改質器11における改質反応は大気圧よりも高圧で行われることとなり、ガスの密度が大であるから、大気圧でもって改質反応を行う場合に比較して、改質器11の容積を小さくすることができる。また、半透膜手段19における透過圧力差が大きいため、水素透過半透膜の面積は大気圧で透過させる場合よりも小さくて良いこととなる。したがって、改質器11および半透膜手段19の構成の小型化を図ることが容易であり、燃料電池システム全体の小型化を図ることができるものである。

【0025】

燃料電池本体9の空気極7へ空気を送給するために、酸素供給手段の一例としてのプロア25に接続した送給路27は、加熱された空気を供給するために熱交換器29を経て触媒燃焼器23に接続した第1分岐路27Aと、空気極7側へ接続した第2分岐路27Bとに分岐しており、各分岐路27A, 27Bにはニードルバルブ等のような開度調節自在の流量制御弁31, 33がそれぞれ配置している。

【0026】

そして、燃料電池本体9の燃料極5へ送給された水素は発電に使用され、この燃料極5から排出される未使用の水素を触媒燃焼器23へ導くために、燃料極5側には回路35が接続してある。触媒燃焼器23において燃焼された燃焼ガスは回路24を介して熱交換器29に導かれている。また、空気極7側から排出されるガスを回収するために、空気極7側には回路37が接続してあり、この回路37に回収された水蒸気の一部を凝縮するために、回路37は熱交換器29に接続してある。

【0027】

熱交換器29において凝縮されて回収された水は水タンク39に一時貯留され、燃料電池本体9における固体高分子膜3の保湿性を維持するために利用されている。回収路37に回収されたガス中の未使用の酸素と生成物としての水蒸気の一部を空気極7に循環するために、回収路37には第2分岐路27B側へ接続した分岐路37Aが分岐接続してあり、この分岐路37Aには、流量制御弁41及びポンプ43が順次配置してある。

【0028】

水タンク39に蓄えられた水は、バルブ52、55を閉め、バルブ54を開け、水タンク51の圧力を解放した後に、バルブ58を開け、ポンプ57により送液することにより、水タンク51へ供給することが可能である。

【0029】

この燃料電池システム1は上記のように、燃料であるジメチルエーテルと水および水素とを同時に改質器11に供給するため、水素を含まない例えばジメチルエーテルと水との混合ガスに比べて、改質器11における改質反応の進行が速く、それだけ改質効率を向上させることが可能である。したがって、改質器11の容積を小型化することが可能で、燃料電池システム全体の小型化を図ることができる。

【0030】

また、この燃料電池システム1は、改質器11において改質反応とシフト反応とが同時に進行するため、燃料であるジメチルエーテルの転化率が向上し、それだけ改質効率を向上させることが可能である。したがって、この改質反応とシフト反応との同時進行によっても、改質器11の容積を小型化することが可能で、燃料電池システム全体の小型化を図ることができる。

【0031】

また、この燃料電池システム1は、空気極7から排出されるガスの一部はポンプ43によって吸引される態様となり、ガスを循環させることができる。また、燃料極5側からプロトンが移動する際に含水率が低下する傾向にある固体高分子膜3は、空気極7に対して生成物としての水蒸気の一部が循環されるので、保湿性が適正值に保持されることとなり、水分管理が容易になる。

【0032】

また、この燃料電池システム1は、燃料であるジメチルエーテルの飽和蒸気圧を利用して燃料を改質器11に送給するものであるから、改質器11に対して燃料を送給するためのポンプを省略することができる。また改質器11の改質反応は、飽和蒸気圧に基づき大気圧よりも高圧下において行うことができるから、大気圧で改質反応を行う場合に比べて改質器11の容積を小さくすることができる。さらに、燃料であるジメチルエーテルと同時に改質器11に送給する水についても、ジメチルエーテルの飽和蒸気圧を利用して気化器17に送給するものであるから、気化器17に対して水を送給するためのポンプを省略することができる。

【0033】

図2は、本発明による燃料電池システムの他の実施の形態を示す概略的構成図であり、図1の実施の形態において説明した構成部分と同一機能を奏する構成部分には同一符号を付することとして重複した説明は省略する。

【0034】

この燃料電池システム2は、用いる燃料であるジメチルエーテル(DME)とともに水およびメタノールが改質器11へ同時に供給されるものであり、そのため、水とメタノールとの混合液を収容した密閉容器71を備えている。したがって、開閉弁55を開くと、密閉容器13から管路53を介して密閉容器71内に作用するジメチルエーテルの飽和蒸気圧によって、水とメタノールとの混合液は密閉容器71から流出される。そして、この混合液は開閉弁55を通って気化器17において気化し、気化した混合ガスが改質器11へ供給されることになる。

【0035】

既に理解されるように、密閉容器71内の混合液を改質器11に対して供給するに際しては、密閉容器13から管路53を介して密閉容器71内に作用するジメチルエーテルの飽和蒸気圧を利用するものであるから、混合液を送給するためのポンプを省略することができ、燃料電池システム全体の構成を簡素化できるとともに小型化を図ることができるものである。

【0036】

改質器11内には、ジメチルエーテルとメタノールと水との混合ガスの改質反応を促すための、アルミナにR hを担持した改質触媒と、改質反応で発生したCOをH₂Oとの反応によりH₂、CO₂にするシフト反応を促すための、アルミナにPtを担持したシフト触媒とを、混合して内装してある。そのため、この改質器11において、ジメチルエーテルとメタノールと水との混合ガスは、



のように改質反応と、シフト反応とが同時に進行し、水素を含む水素リッチガスに改質される。このとき改質器11は、後述する触媒燃焼器23から熱が供給されておよそ350℃に保たれる。

【0037】

このときの改質反応は混合ガスにメタノールが含まれているため、反応式(2)に示されるメタノールの改質反応により水素が生成し、生成した水素が反応式(1)に示されるジメチルエーテルの改質反応を促進する効果があるため、メタノールを含まない例えばジメチルエーテルと水との混合ガスの改質反応に比べて、改質反応の進行が速く、それだけ改質効率を向上させることが可能である。したがって、改質器11の容積を小型化することが可能で、燃料電池システム全体の小型化を図ることができるものである。

【0038】

また、このとき改質器11において改質反応とシフト反応とが同時に進行する。反応式(3)で示されるシフト反応により、反応式(2)で生成したCOが減少する。そのため、反応式(2)で示されるメタノールの分解反応が、この反応の生成物であるCOが減少するために進行しやすくなる。この結果、反応式(1)で示されるジメチルエーテルと水との反応も進行しやすくなる。燃料すなわちジメチルエーテルの転化率が向上し、それだけ改質効率を向上させることが可能である。したがって、この改質反応とシフト反応との同時進行によっても、改質器11の容積を小型化することが可能で、燃料電池システム全体の小型化を図ることができるものである。

【0039】

この燃料電池システム2は上記のように、燃料であるジメチルエーテルと水およびメタノールとを同時に改質器11に供給するため、メタノールを含まない例えればジメチルエーテルと水との混合ガスに比べて、改質器11における改質反応の進行が速く、それだけ改質効率を向上させることが可能である。したがって、改質器11の容積を小型化することが可能で、燃料電池システム全体の小型化を図ることができる。

【0040】

また、この燃料電池システム2は、改質器11において改質反応とシフト反応とが同時に進行するため、燃料であるジメチルエーテルの転化率が向上し、それだけ改質効率を向上させることが可能である。したがって、この改質反応とシフト反応との同時進行によっても、改質器11の容積を小型化することが可能で、燃料電池システム全体の小型化を図ることができる。

【0041】

また、この燃料電池システム2は、空気極7から排出されるガスの一部はポンプ43によって吸引される態様となり、ガスを循環させることができる。また、燃料極5側からプロトンが移動する際に含水率が低下する傾向にある固体高分子膜3は、空気極7に対して生成物としての水蒸気の一部が循環されるので、保湿性が適正值に保持されることとなり、水分管理が容易になる。

【0042】

また、この燃料電池システム2は、燃料であるジメチルエーテルの飽和蒸気圧を利用して燃料を改質器11に送給するものであるから、改質器11に対して燃料を送給するためのポンプを省略することができる。また改質器11の改質反応は、飽和蒸気圧に基づき大気圧よりも高圧下において行うことができるから、大気圧で改質反応を行う場合に比べて改質器11の容積を小さくすることができる。さらに、燃料であるジメチルエーテルと同時に改質器11に送給する水およびメタノールの混合液についても、ジメチルエーテルの飽和蒸気圧を利用して気化器17に送給するものであるから、気化器17に対して混合液を送給するためのポンプを省略することができる。

【0043】

なお、上記の実施の形態では、改質触媒としてアルミナにRhを担持した触媒を使用したが、これに限定するものでなく、例えばアルミナにPd、Pt、Cuのうち少なくとも1種の金属を担持した触媒を使用することも可能である。

【0044】

また、上記の実施の形態では、シフト触媒としてアルミナにPtを担持した触媒を使用したが、これに限定するものでなく、例えばCu/Zn系の触媒を使用することも可能である。

【0045】

【発明の効果】

以上の説明から理解されるように、本発明によれば、燃料を水素リッチガスに改質する改質効率を向上させることができ、これにより改質器の容積を小型化することが可能であり、したがって燃料電池システム全体の小型化を図ることができる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による燃料電池システムの一実施の形態を示す概略的構成図である。

【図2】

本発明による燃料電池システムの他の実施の形態を示す概略的構成図である。

【符号の説明】

- 1, 2 燃料電池システム
- 3 固体高分子膜（イオン交換膜）
- 5 燃料極
- 7 空気極（酸化剤極）
- 9 燃料電池本体
- 11 改質器
- 13, 51, 61, 71 密閉容器
- 17 気化器
- 19 半透膜手段

23 触媒燃焼器

27 送給路

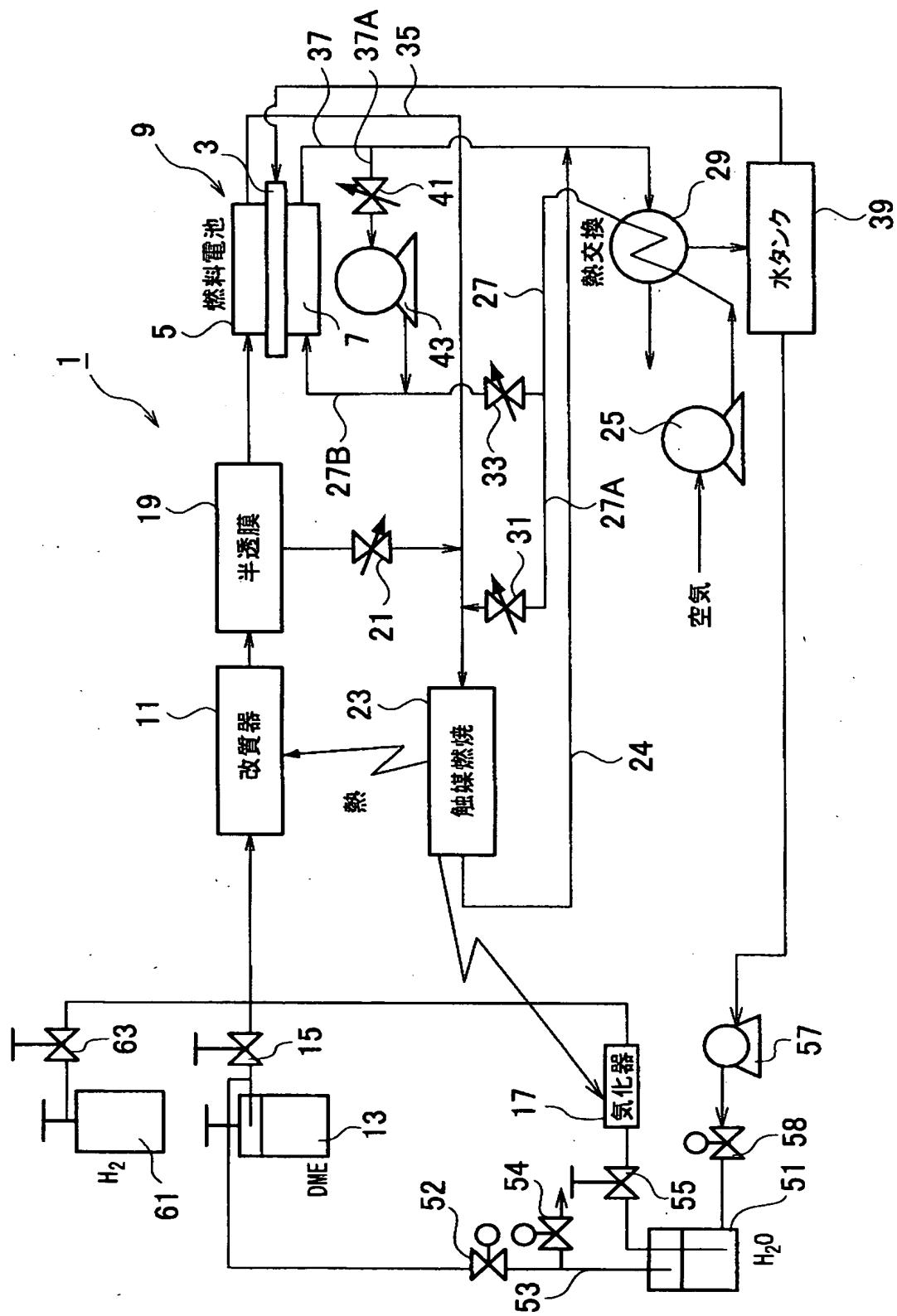
29 热交換器

35, 37 回収路

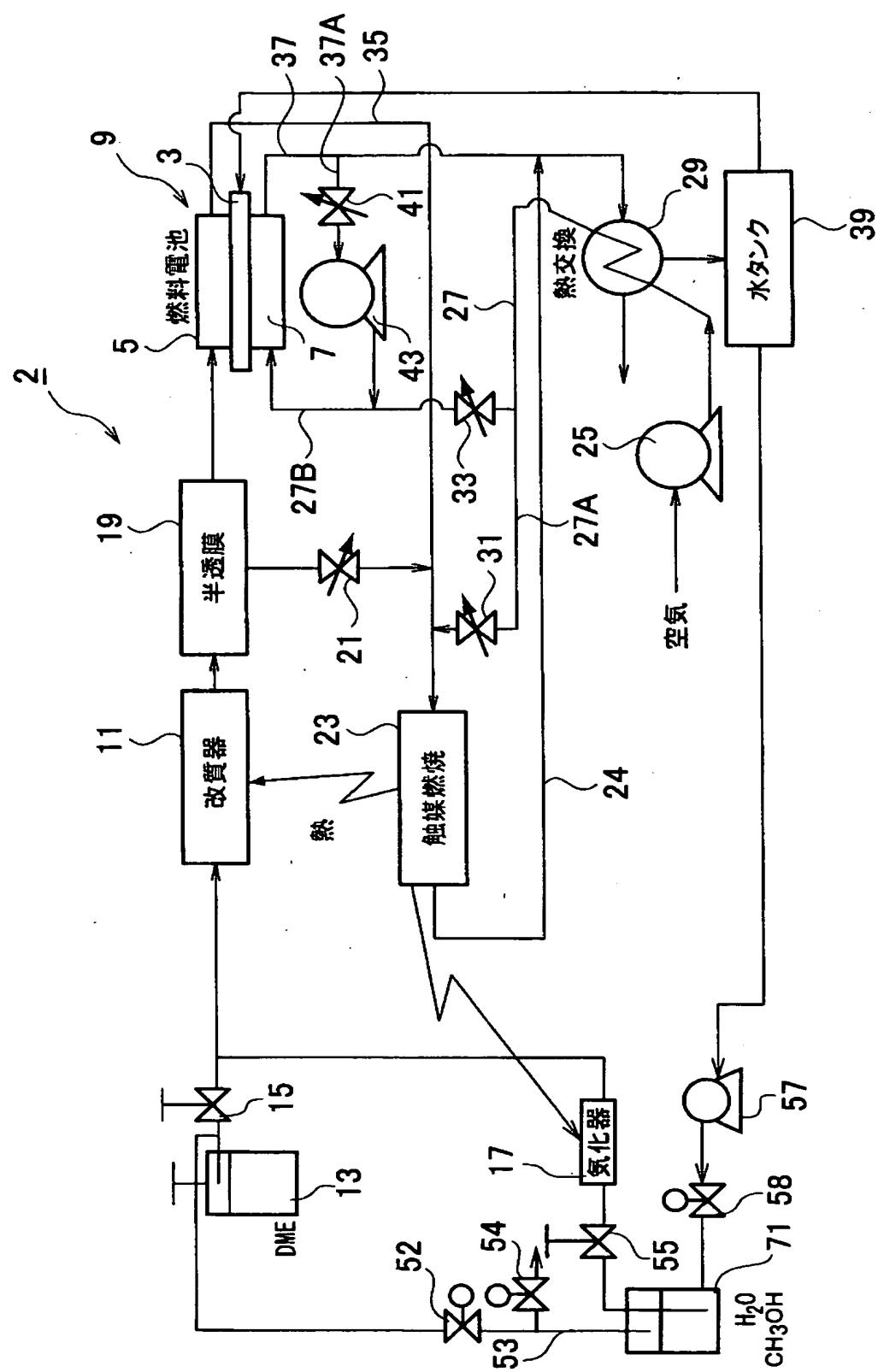
【書類名】

四面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料を水素リッチガスに改質する改質効率を向上させることで、改質器の容積を小型化し、それにより燃料電池システム全体の小型化を図る。

【解決手段】 燃料電池システム（1）は、燃料を水素リッチガスに改質する改質器（11）と、改質器から供給される水素リッチガスと酸素供給手段（25）から供給される酸素とによって発電を行う燃料電池本体（9）とを備える。この燃料電池システム（1）に用いる燃料はジメチルエーテルであり、このジメチルエーテルと水および水素とを同時に改質器（11）に供給する。また、燃料電池システム（2）に用いる燃料はジメチルエーテルであり、このジメチルエーテルと水およびメタノールとを同時に改質器（11）に供給する。

【選択図】 図1

特願 2003-096436

出願人履歴情報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 2001年 7月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名 株式会社東芝

2. 変更年月日 2003年 5月 9日
[変更理由] 名称変更
住 所 住所変更
氏 名 東京都港区芝浦一丁目1番1号
株式会社東芝